

H09110913

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110913

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C08F 4/52

A61K 6/00

A61L 25/00

C09J133/06

(21)Application number : 08-209923

(71)Applicant : SAN MEDICAL KK

(22)Date of filing : 08.08.1996

(72)Inventor : HASHIMOTO ISAO

ARATA SHOZO

SO IHEI

HOSOMI YASUKAZU

(30)Priority

Priority number : 07204748 Priority date : 10.08.1995 Priority country : JP

(54) DENTAL OR SURGICAL ADHESIVE AND POLYMERIZATION INITIATOR
COMPOSITION THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymn. initiator for a dental or surgical adhesive with no risk of fire by adding a specific aprotic solvent (e.g. acetone) to an organoboron compd.

SOLUTION: This initiator is obtd. by compounding 100 pts.wt. organoboron compd. with 10-150 pts.wt. aprotic solvent having a b.p. of 30-150°C. Pref. examples of the compd. are optionally oxidized trialkylborons, oxidized ones being esp. pref. Pref. solvents are hydrocarbons, esters, and ketones, esp. pref. examples being acetone, MEK, and ethyl acetate. The initiator does not cause scorching nor fire even when in contact with paper and has high flowability and polymn. activity. The safety of the initiator is further improved by the further addition of an inert org. oligomer or polymer. An adhesive is prepd. by compounding 30-90 pts.wt. polymerizable monomer [e.g. a (meth)acrylate], 0-60 pts.wt. (meth)acrylate polymer, and 1-30 pts.wt. this initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.01.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3389427

[Date of registration] 17.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-01779

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 15.02.2000

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 1 0 9 1 3

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 4 月 28 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F 4/52	MFE		C08F 4/52	MFE
A61K 6/00			A61K 6/00	A
A61L 25/00			A61L 25/00	A
C09J133/06	JDB		C09J133/06	JDB

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 2 0 9 9 2 3
(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 8 月 8 日
(31) 優先権主張番号 特願平 7 - 2 0 4 7 4 8
(32) 優先日 平 7 (1995) 8 月 10 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 592093578
サンメディカル株式会社
滋賀県守山市古高町 571-2
(72) 発明者 橋本 勲
滋賀県守山市古高町 571-2 サンメデ
ィカル株式会社内
(72) 発明者 荒田 正三
滋賀県守山市古高町 571-2 サンメデ
ィカル株式会社内
(72) 発明者 曾 維平
滋賀県守山市古高町 571-2 サンメデ
ィカル株式会社内
(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用または外科用接着剤およびそのための重合開始剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 空气中で紙等に触れても焦げや発火性を示さず、低粘度の液体もしくはペーストであって流動性が高く、そして空气中の酸素で活性化されて重合性組成物に高い重合活性を付与して、それを短時間で硬化させることのできる、重合開始剤組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 有機ホウ素化合物 100 重量部および (B) 沸点 30℃～150℃の非プロトン性溶媒 10～150 重量部を含有してなる重合開始剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 有機ホウ素化合物 1 0 0 重量部および (B) 沸点 3 0 ℃ ~ 1 5 0 ℃ の非プロトン性溶媒 1 0 ~ 1 5 0 重量部を含有してなる重合開始剤組成物。

【請求項 2】 有機ホウ素化合物 (A) がトリアルキルホウ素、アルコキシアルキルホウ素、ジアルキルボランおよび部分酸化トリアルキルホウ素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 の組成物。

【請求項 3】 非プロトン性溶媒 (B) がケトン、エーテルおよびエステルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の溶媒である請求項 1 の組成物。

【請求項 4】 (C) 有機ホウ素化合物に不活性な液状もしくは固体状の有機オリゴマーまたはポリマー 5 ~ 1 0 0 重量部をさらに含有する請求項 1 の組成物。

【請求項 5】 有機オリゴマーまたはポリマーが (メタ) アクリル酸アルキルのホモもしくはコオリゴマーまたはホモもしくはコポリマーである請求項 4 の組成物。

【請求項 6】 有機ホウ素化合物が部分酸化トリブチルホウ素であり、非プロトン性溶媒がアセトンであり、そして有機ホウ素化合物に不活性な液状もしくは固体状の有機オリゴマーもしくはポリマーをさらに含有し、そしてそれがメタクリル酸メチルとメタクリル酸 (イソ) ブチルのコオリゴマーもしくはコポリマーである請求項 4 の組成物。

【請求項 7】 (a) 重合性モノマー 3 0 ~ 9 0 重量部、(b) (メタ) アクリレート重合体 0 ~ 6 0 重量部および (c) 請求項 1 または 4 の重合開始剤組成物 1 ~ 3 0 重量部、但し、(a)、(b) および (c) 成分の合計を 1 0 0 重量部として、を含有してなる歯科用もしくは外科用接着剤組成物。

【請求項 8】 重合性モノマー (a) が (メタ) アクリレートまたは (メタ) アクリレートと酸性基含有重合性モノマーとの組合せである請求項 7 の組成物。

【請求項 9】 (メタ) アクリレート重合体 (b) が、アルキル (メタ) アクリレートのホモもしくはコポリマー、アルキル (メタ) アクリレートと他の重合性モノマーとのコポリマー、アルキル (メタ) アクリレートとアルキレンジ (メタ) アクリレートとのコポリマーおよびアルキル (メタ) アクリレートとジエンモノマーとのコポリマーよりなる群から選ばれる請求項 7 の組成物。

【請求項 1 0】 重合開始剤組成物が含有する有機ホウ素化合物 (A) がトリアルキルホウ素、アルコキシアルキルホウ素、ジアルキルボランおよび部分酸化トリアルキルホウ素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 7 の組成物。

【請求項 1 1】 重合開始剤組成物が含有する非プロトン性溶媒 (B) がケトン、エーテルおよびエステルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の溶媒である請求項 7 の組成物。

【請求項 1 2】 重合開始剤組成物が (C) 有機ホウ素、

化合物に不活性な液状もしくは固体状の有機オリゴマーまたはポリマー 5 ~ 1 0 0 重量部をさらに含有する請求項 7 の組成物。

【請求項 1 3】 有機オリゴマーまたはポリマーが (メタ) アクリル酸アルキルのホモもしくはコオリゴマーまたはホモもしくはコポリマーである請求項 1 2 の組成物。

【請求項 1 4】 有機ホウ素化合物が部分酸化トリブチルホウ素であり、非プロトン性溶媒がアセトンであり、そして有機ホウ素化合物に不活性な液状もしくは固体状の有機オリゴマーもしくはポリマーをさらに含有し、そしてそれがメタクリル酸メチルとメタクリル酸 (イソ) ブチルのコオリゴマーもしくはコポリマーである請求項 7 の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は歯科用または外科用接着剤組成物およびそのための重合開始剤組成物に関する。さらに詳しくは、高い接着性能を有する歯科用もしくは外科用接着剤組成物およびそのために用いられ、紙等に付着した場合の発火に対する安全性が改良された重合開始剤組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 特公昭 5 1 - 3 7 0 9 2 号公報には、重合開始剤としてトリアルキルホウ素に対して酸素を 0 . 3 ~ 0 . 9 モル反応させた生成物 (部分酸化トリアルキルホウ素) を使用した歯科用または外科用接着剤が開示されている。トリアルキルホウ素は、同公報に記載されているとおり、空気中では極めて不安定な物質であり、空気中に暴露すれば酸素と急激に反応して発火するため、取扱上極めて危険な物質である。特公昭 5 1 - 3 7 0 9 2 号公報の発明は、トリアルキルホウ素の活性の低下を出来るだけ抑えて発火に対する安全性を改良した重合開始剤を提案したものであるが、それでも十分とは言えなかった。

【0 0 0 3】 特開昭 4 8 - 1 1 8 9 2 公報にはトリアルキルホウ素またはその誘導体にワセリン、パラフィン、シリコーン (シリコンオイル) など疎水性で粘性を持つ物質を、必要に応じてケイ酸、アルミナなどの吸着剤をも加えてペーストとし、発火に対する安全性を改良する方法が開示されている。また、特公平 3 - 5 4 6 8 3 号公報 (対応米国特許第 4, 6 7 6, 8 5 8 号、対応ヨーロッパ特許第 7 8 9 9 4 号) には有機ホウ素化合物にシリコンオイル、ワックス、オリゴエステル、オリゴアミドなどの有機オリゴマーあるいは有機ポリマーを加えて均一な混合物とした重合開始剤が提案されている。

【0 0 0 4】 特開平 3 - 2 6 4 5 0 9 公報には、トリブチルホウ素または部分酸化トリブチルホウ素に、(メタ) アクリル酸アルキルエステルの重合物を加えペーストとして発火に対する安全性を改良する方法が提案され

ている。また、トリブチルホウ素のブチル基を空气中で発火しにくい構造に変換する提案が、EP-51797号、特開平3-70753号公報、西独特許3201731号、特開平5-253284号公報、特公平6-8301号公報に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、空气中で紙等に触れても焦げや発火性を示さず、低粘度の液体もしくはペーストであって流動性が高く、そして空气中の酸素で活性化されて重合性組成物に高い重合活性を付与して、それを短時間で硬化させることのできる、重合開始剤組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、一回の使用量が数mgないし数10mgというような少量であるにもかかわらず、そのような使用量を正確に採取することができる、流動性の高い、特に歯科用接着剤組成物に用いられるに好適な重合開始剤組成物を提供することにある。

【0006】本発明のさらに他の目的は、本発明の上記重合開始剤組成物を用いた、高い接着性能を示す、歯科用もしくは外科用接着剤組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に(A)有機ホウ素化合物100重量部および(B)沸点30℃～150℃の非プロトン性溶媒10～150重量部を含有してなる重合開始剤組成物によって達成される。本発明において使用される有機ホウ素化合物(A)としては、例えばトリアルキルホウ素、アルコキシアルキルホウ素、ジアルキルボランおよび部分酸化トリアルキルホウ素を好ましいものとして挙げる事ができる。これらは1種または2種以上一緒に使用することができる。

【0007】トリアルキルホウ素としては、例えばトリエチルホウ素、トリプロピルホウ素、トリイソプロピルホウ素、トリブチルホウ素、トリセーブチルホウ素、トリイソブチルホウ素、トリペンチルホウ素、トリヘキシルホウ素、トリオクチルホウ素、トリデシルホウ素、トリドデシルホウ素、トリシクロペンチルホウ素、トリシクロヘキシルホウ素などを挙げる事ができる。アルコキシアルキルホウ素としては、例えばブトキシジブチルホウ素などを挙げる事ができる。ジアルキルボランとしては、例えばブチルジシクロヘキシルボラン、ジイソアミルボラン、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナンなどを挙げる事ができる。

【0008】部分酸化トリアルキルホウ素としては、例えば部分酸化トリブチルホウ素などを挙げる事ができる。部分酸化トリアルキルホウ素としては、トリアルキルホウ素1モルに対し好ましくは0.3～0.9モル、より好ましくは0.4～0.6モルの酸素を付加させたものが用いられる。これらの有機ホウ素化合物の中ではトリブチルホウ素あるいは部分酸化トリブチルホウ素を用い

ると特に好結果が得られ、最も好ましい有機ホウ素化合物は部分酸化トリブチルホウ素である。

【0009】非プロトン性溶媒(B)としては、沸点が30～150℃の溶媒が用いられる。好ましい沸点は、30～120℃、より好ましい沸点は30～80℃の範囲にある。非プロトン性溶媒(B)としては、接着剤組成物の接着性能を低下させず、揮発・飛散して硬化組成物に残存しないものが好ましい。非プロトン性溶媒(B)としては、有機ホウ素化合物(A)と反応するようなヒドロキシ基、メルカプト基などにある活性水素を持たず、有機ホウ素化合物(A)と均一な溶液を形成しうる溶媒が好ましく用いられる。

【0010】非プロトン性溶媒(B)の具体例としては、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素；クロロベンゼン、フルオロベンゼン、ジクロロエタン、いわゆるフロンなどのハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなどのエステルが挙げられる。これらの中ではケトン、エーテルおよびエステルが好ましく、とりわけアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルが特に好ましい。これらの非プロトン性溶媒(B)は単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

【0011】本発明の上記(A)、(B)成分を含有する重合開始剤組成物は、①空气中で紙等に触れても焦げまたは発火性を示さず、②流動性の高い低粘度液体となり、かつ、③空气中の酸素で活性化されて高い重合活性を示す。本発明の重合開始剤組成物に、(C)有機ホウ素化合物に不活性な液状または固体状の有機オリゴマーあるいは有機ポリマーをさらに含有せしめることによって、発火に対する安全性がさらに向上する。かかる有機オリゴマーもしくはポリマーとしては、例えば液状流動パラフィン、液状もしくは固体状低分子量ポリエチレン、固体状ワセリン、固体状ワックスおよび液状もしくは固体状の(メタ)アクリル酸アルキルの(共)重合体などを好ましいものとして挙げる事ができる。

【0012】これらのうち、(メタ)アクリル酸アルキルの(共)重合体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸セーブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシルなどのアクリル酸アルキルの重合体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸セーブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘ

キシルなどの(メタ)クリル酸アルキルの重合体およびこれらの共重合体、更にこれらのモノマーとスチレン、ブタジエンなどとの共重合体が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ペンチルの単独重合体あるいはこれらとメタクリル酸メチルとの共重合体が好ましく、特にメタクリル酸ブチルあるいはメタクリル酸イソブチルとメタクリル酸メチルとの共重合体が最も好ましい。共重合体の場合、有機ホウ素化合物触媒への溶解性または分散性の点において、メタクリル酸メチルは共重合体中 50 重量%以下が好ましく、30 重量%以下がより好ましい。

【0013】また、これらの有機オリゴマーまたはポリマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルのホモもしくはコオリゴマーまたはホモもしくはコポリマーが好ましい。さらに、これらの有機オリゴマーまたはポリマーとしては、液状であるよりも固体状であるのが好ましい。本発明の重合開始剤組成物としては、例えば有機ホウ素化合物が部分酸化トリブチルホウ素であり、非プロトン性溶媒がアセトンであり、そして有機ホウ素化合物に不活性な液状もしくは固体状の有機オリゴマーもしくはポリマーをさらに含有し、そしてそれがメタクリル酸メチルとメタクリル酸(イソ)ブチルのコオリゴマーもしくはコポリマーであるものが特に好ましい。

【0014】本発明の重合開始剤組成物は、有機ホウ素化合物(A) 100 重量部に対し、非プロトン性溶媒(B) 10~150 重量部および必要に応じてさらに有機オリゴマーまたはポリマー(C) 5~100 重量部で含有する。同じ基準に対し、好ましくは非プロトン性溶媒(B) 20~100 重量部、必要に応じてさらに有機オリゴマーまたはポリマー(C) 5~100 重量部であり、より好ましくは非プロトン性溶媒(B) 30~80 重量部、有機オリゴマーまたはポリマー(C) 10~80 重量部である。本発明によれば、さらに、本発明の上記重合開始剤組成物を用いた、歯科用もしくは外科用接着剤組成物が提供される。

【0015】すなわち、本発明によれば、さらに、(a) 重合性モノマー 30~90 重量部、(b) (メタ)アクリレート重合体 0~60 重量部および(c) 本発明の上記重合開始剤組成物 1~30 重量部、但し、(a)、(b) および(c) 成分の合計を 100 重量部として、を含有してなる歯科用もしくは外科用接着剤組成物が提供される。

【0016】本発明の接着剤組成物において、上記重合性モノマー(a)としては、公知の単官能モノマーもしくは多官能モノマーが何ら制限なく使用できる。(メタ)アクリレート系モノマーは、人体への刺激性が比較的低いため好ましく用いられる。また、分子内に酸性基を有する重合性モノマーは、特に歯質に対する高い接着力を与える成分として好ましい。それ故、(メタ)アク

リレートと酸性基を有する重合性モノマーの組合せも好ましく用いられる。

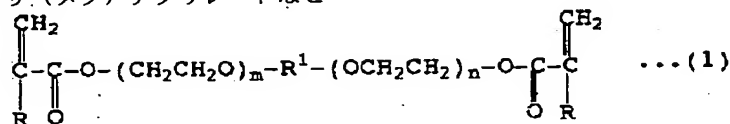
【0017】単官能性の(メタ)アクリレートとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸イソボルニルなどの(メタ)アクリル酸アルキル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2または3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、1,2-または1,3-ジヒドロキシプロピルモノ(メタ)アクリレート、エリスリトールモノ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のヒドロキシアシルエステル；ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート；エチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレートなどの(ポリ)グリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート；パーフルオロオクチル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のフルオロアルキルエステル； γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリ(トリメチルシロキシ)シランなどの(メタ)アクリロキシアシル基を有するシラン化合物；およびテトラフルフルル(メタ)アクリレートなどの複素環を有する(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

【0018】また、多官能性の(メタ)アクリレートとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキシレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトールテトラ(メタ)アクリレートなどのアルカンポリオール(ポリ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)

8

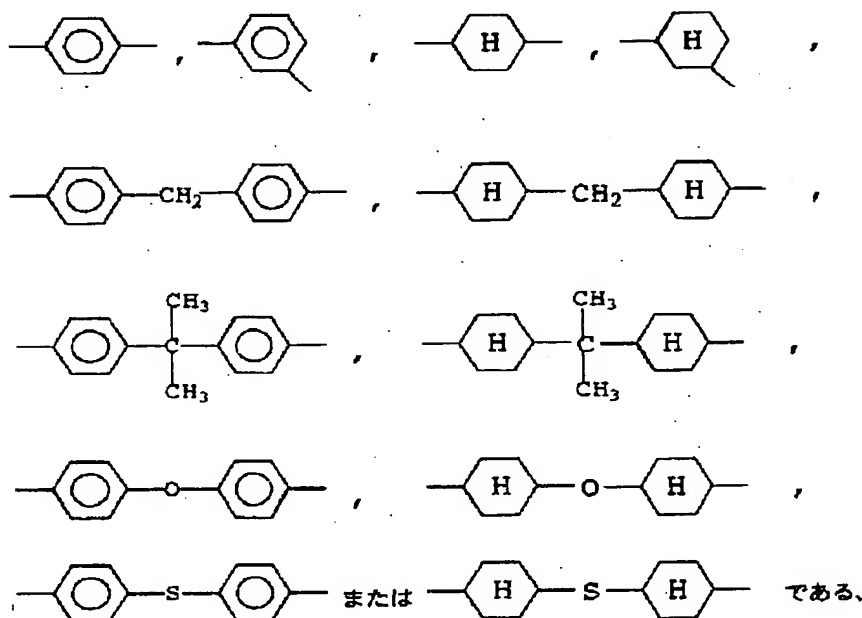
のポリオキシアルカンポリオールポリ（メタ）アクリレート；下記式（１）

【化 1】



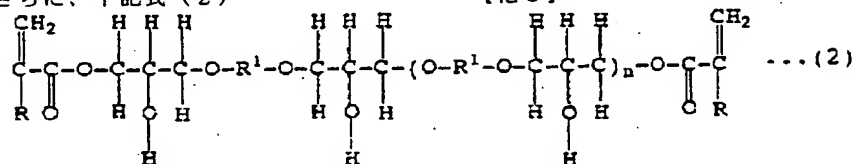
10 **[0 0 2 1]**

【化2】



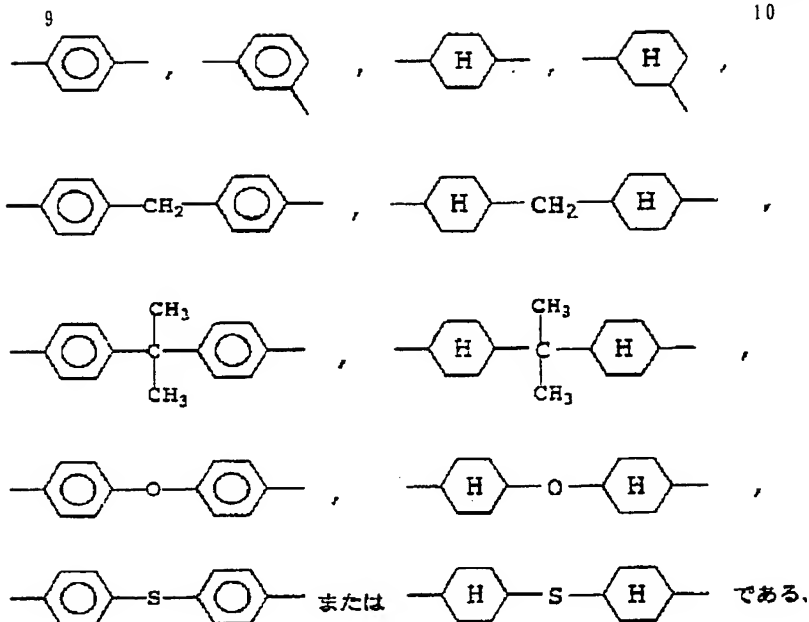
【 0 0 2 3 】

【化 3】



【 0 0 2 5 】

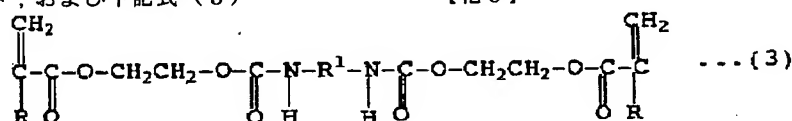
40 【化4】



【 0 0 2 6 】 で表わされる脂肪族または芳香族エポキシジ (メタ) アクリレート ; および下記式 (3)

【 0 0 2 7 】

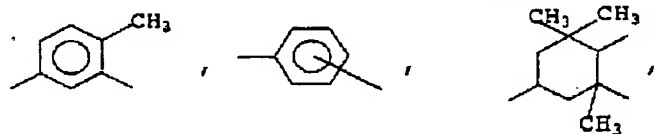
【 化 5 】



【 0 0 2 8 】 ここで、R は水素原子またはメチル基であり、そして R' は

【 0 0 2 9 】

【 化 6 】



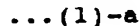
【 0 0 3 0 】 で表わされる分子中にウレタン結合を有する多官能 (メタ) アクリレートなどを挙げることができる。これらのうち、単官能性 (メタ) アクリレートとしては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチルのような (メタ) アクリル酸アルキル ; 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、1, 3-ジヒドロキシプロピルモノ (メタ) アクリレート、エリスリトールモノ (メタ) アクリレートのように水酸基含有 (メタ) アクリレート ; トリエチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、トリエチレングリコー

ルモノ (メタ) アクリレートのように分子内にエチレングリコール鎖を有する (メタ) アクリレートなどが特に好ましく用いられる。

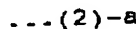
【 0 0 3 1 】 また、多官能性 (メタ) アクリレートとしては、例えばトリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレートのような分子内にエチレングリコール鎖を有するジ (メタ) アクリレート、下記式 (1) - a

【 0 0 3 2 】

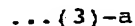
【 化 7 】



【化8】



·【化 9】·



【0041】本発明の接着剤組成物において、（a）成

50

分 3 0 ~ 9 0 重量部に対し、好ましくは (b) 成分は 0 ~ 5 5 重量部および (c) 成分は 3 ~ 2 5 重量部である。但し、(a) + (b) + (c) の合計は 1 0 0 重量部である。本発明の接着剤組成物には、必要に応じ、無機、有機の充填剤；有機複合フィラー；充填剤着色剤；ヒドロキノン類などの重合禁止剤を適量配合させることもできる。

【 0 0 4 2 】 本発明の接着剤組成物は、歯科用または外科用に用いられる。本発明の接着剤組成物を歯科もしくは外科用に使用するにあつては、歯もしくは硬組織

(骨) に前処理を施すのが好ましい。前処理としては、例えば酸性溶液による接着面のエッチング処理、プライマーによる接着面の改質処理あるいはエッチング能を有するプライマーによる接着面のエッチングおよび改質処理などを挙げることができる。エッチング処理に用いられる酸性溶液としては、例えば 5 ~ 6 0 重量% のリン酸水溶液、および 1 0 重量% のクエン酸と 3 重量% の塩化第二鉄とを含む水溶液を挙げることができる。接着面の改質処理に用いられるプライマーとしては、例えば 2 0 ~ 5 0 重量% の 2 - ヒドロキシエチル (メチル) アクリレート、1, 3 - ジヒドロキシプロピルモノ (メタ) アクリレートを含む水溶液を挙げることができる。また、接着面のエッチングと改質処理に用いられるエッチング能を有するプライマーとしては、例えば有機酸 (酸性基を有するモノマーを含む) と、脱灰した歯質を改質し、歯質への接着剤組成物の拡散を促進する成分とを含む水溶液などが好ましく用いられる。歯質への接着剤組成物の拡散を促進する成分としては、例えばアルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、1, 3 - ジヒドロキシプロピルモノ (メタ) アクリレートなどの水酸基含有モノマーあるいはポリエチレングリコール (メタ) アクリレートなどを挙げることができる。

【 0 0 4 3 】 本発明の開始剤とそれを用いた接着組成物は、生体組織とよい親和性を有し、生体組織の接着修復、例えば歯牙の接着修復、軟組織創傷部の保護または外科処置時の接着固定などに好適である。

【 0 0 4 4 】

【 実施例 】 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下で用いる略号はそれぞれ次の化合物を表す。

p - MMA / BuMA : メタクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルとの共重合体 (分子量 1 2 万、粒径 6 8 μ m、MMA 含量約 2 5 重量%、藤倉化成 (株) 製)

p - MMA / i - BuMA : メタクリル酸メチルとメタクリル酸イソブチルとの共重合体 (分子量 3 5 万、粒径 0. 7 μ 、綜研化学 (株) 製)

TBB・O : 部分酸化トリブチルホウ素 (サンメディカル (株) 社製、酸素付加量 トリブチルホウ素 1 モルに対し約 0. 5 モル)

MMA : メタクリル酸メチル (和光純薬 (株) 製、特級)

4 - META : 4 - メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物 (サンメディカル (株) 社製)

p - MMA : ポリメチルメタクリレート粉末 (数平均分子量 4 0 万、平均粒径約 2 5 μ m、サンメディカル (株) 社製)

【 0 0 4 5 】 実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 4

(1) 重合開始剤組成物の調製

窒素ボックス中、テフロン攪拌子を備えた栓付き三角フラスコに所定量の TBB・O、溶媒 (および TBB・O に不活性なオリゴマーあるいはポリマー) を入れ、均一な溶液あるいはペーストになるまで攪拌した。得られた重合開始剤組成物を窒素雰囲気中、容量 1 m l、針内径 0. 3 m m のシリンジに充填した。

(2) 重合開始剤組成物の性能

表 1 に示した組成により 実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 4 の各種試験を実施した。結果を表 1 に示した。また、各種試験は次のように行った。

【 0 0 4 6 】 発火試験 : 重合開始剤組成物を室温で、濾紙上に 0. 5 m l あるいはティッシュペーパー上に 1 0 滴 (約 0. 0 8 g) 滴下し、発煙、焦げ、発火の状況を観察した。

流動性試験 : シリンジから重合開始剤組成物を滴下して流動性を目視判定した。

流動性良好 ; 一滴ずつ滴下

30 流動性不良 ; 液滴が連なって滴下

活性試験 (硬化時間の測定) :

(1) ダッペンディッシュに $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で、MMA / 4 - META = 9 5 / 5 (重量比) からなる重合性モノマー 1 6 滴 (0. 3 2 g)、重合開始剤組成物 4 滴 (0. 0 2 ないし 0. 0 3 g) を取り、p - MMA 0. 3 6 g を加えて 1 0 秒間軽く混和し、レジン泥とする。

(2) ガラス板にワセリンを薄く塗布し、同様にワセリンを薄く塗布したテフロンリング (外径 1 3 m m、内径 1 0 m m、厚み 5 m m) を乗せ、レジン泥を流し込む。

40 (3) 混和開始後 3 0 秒以内に、温度 $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 1 0 0 % の定温器内に移し、ビガー針を試験体の面に静かに落とし、針跡がつくかどうかを調べる。混和を開始してから試験体に針跡がつかなくなるまでの時間を硬化時間とする。

【 0 0 4 7 】

【 表 1 】

	組 成 (重 量 比)	性 状	流動性	発火に対する安全性*						硬化時間
				試験1			試験2			
				発煙	焦げ	発火	発煙	焦げ	発火	
実施例1	TBB-0/TeiN=54/30	無色液体	良 好	+	-	-	+	-	-	5分00秒
実施例2	TBB-0/TeiN/p-QMA=54/30	無色液体	良 好	+	-	-	+	-	-	5分30秒
実施例3	TBB-0/TeiN/p-QMA=54/30	無色液体	良 好	+	-	-	+	-	-	5分30秒
実施例4	TBB-0/TeiN/p-QMA=54/30	無色液体	良 好	+	-	-	+	-	-	6分00秒
実施例5	TBB-0/TeiN/p-QMA/BuMA=54/30/16	無色ペースト (顕微鏡観察)	良 好	-	-	-	-	-	-	5分00秒
実施例6	TBB-0/TeiN/p-QMA/1-BuMA=54/30/16	無色ペースト (顕微鏡観察)	良 好	-	-	-	-	-	-	5分00秒
比較例1	TBB-0	無色液体	良 好	+	+	+	+	+	+	4分50秒
比較例2	TBB-0/p-QMA/BuMA=54/16	無色ペースト	不 良	+	-	-	+	+	-	5分30秒
比較例3	TBB-0/p-QMA/1-BuMA=54/16	無色ペースト	不 良	+	-	-	+	+	-	5分30秒
比較例4	TBB-0/TeiN=54/16	無色ペースト	不 良	+	+	-	+	+	-	6分00秒

*試験1：濾紙 (Whatman, No. 3) に滴下、試験2：ティッシュペーパーに滴下、発煙/焦げ/発火あり：+、発煙/焦げ/発火なし：-

【0048】実施例7

(1) 注水下、午前歯の唇面側を切削して象牙質面を出し、600番のエメリー紙で研磨して接着面を形成した。この接着面を、乾燥した後、10重量%のクエン酸と3%の塩化鉄を含むエッチング溶液で10秒間処理し、水洗10秒、エアブロー乾燥15秒間行い、その後直径4mmの円孔の空いたセロハンテープを接着面に貼付して接着面積を規定した。

(2) ダッペンティッシュにMMA/4-META=95/5 (重量比) からなる重合性モノマー4滴 (0.32g)、実施例5の重合開始剤組成物1滴 (0.007g) を取り、p-MMA 0.07gとZrO₂微粒子 (平均粒径約5μm、約3重量%のPMMAで表面コートしたもの) 0.07gを加えて10秒間軽く混和し、レジ

ン泥とする。

(3) このレジン泥を(1)で準備した接着面に塗布して、アクリル棒を接着し、接着試験用サンプルとした。接着試験用サンプルを30分間室温に放置し、さらに37℃の蒸留水中に24時間浸漬した後、引張り試験を行い、アクリル棒と歯質との接着強さを測定した。接着強さは5回の試験片で測定した値の平均値である。接着強さは12.8MPaであった。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、発火に対する安全性・流動性・重合活性に優れた有機ホウ素系重合開始剤組成物が得られ、安全性、操作性、接着性および経済性に優れた歯科用あるいは外科用接着剤が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 細美 靖和
滋賀県守山市古高町 5 7 1 - 2 サンメデ
ィカル株式会社内